

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Duck-Chul HWANG

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: October 27, 2003

Examiner:

For: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SULFUR BATTERY AND LITHIUM SULFUR
BATTERY COMPRISING SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

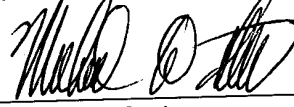
Korean Patent Application No(s). 2002-65775

Filed: October 28, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP



By: _____

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: October 28, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

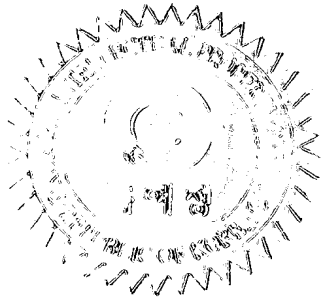
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0065775
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 28일
Date of Application OCT 28, 2002

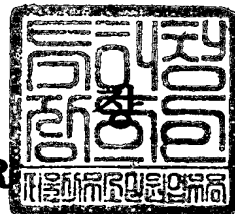
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 07 월 22 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.10.28
【발명의 명칭】	리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황덕철
【성명의 영문표기】	HWANG, DUCK CHUL
【주민등록번호】	701104-1173110
【우편번호】	442-725
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 주공아파트 838동 1802호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	3 면 3,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	31 항 1,101,000 원
【합계】	1,133,000 원

1020020065775

출력 일자: 2003/7/23

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬-황 전지는 입도 $D(v, 50\%)$ 가 $10\mu\text{m}$ 이하인 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질을 포함하거나, 평균 표면 거칠기 R_a 값이 $5\mu\text{m}$ 이하이다.

상기 리튬-황 전지용 양극은 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 2

【색인어】

입도, 표면거칠기, 양극, 리튬황전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지{POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 비교예 1에 의해 제조된 리튬-황 전지용 양극의 SEM 사진.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 리튬-황 전지용 양극의 SEM 사진.

도 3은 비교예 1에 의해 제조된 리튬-황 전지를 10회 충방전을 실시한 후, 전지를 해체하여 얻어진 극판의 SEM 사진.

도 4는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 리튬-황 전지를 10회 충방전을 실시한 후, 전지를 해체하여 얻어진 극판의 SEM 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> [산업상 이용 분야]

<6> 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<7> [종래 기술]



- <8> 휴대 전자 기기의 발전으로 가볍고 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 황계 물질을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- <9> 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.
- <10> 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S₈)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.
- <11> 그러나 아직 리튬-황 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬-황 전지가 상용화되지 못한 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아, 이론 용량과 달리 실제로는 극히 낮은 전지 용량을 나타내기 때문이다.
- <12> 따라서 전기화학적 산화환원 반응을 증가시켜 용량을 증가시키기 위한 연구가 진행 중이나 만족할만한 효과를 아직 얻지 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 감소된 입도를 갖는 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질을 사용하여 제조된 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <16> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 입도 $D(v, 50\%)$ 가 $10\mu\text{m}$ 이하인 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다. 본 발명의 양극은 또한 평균 표면 거칠기(roughness) Ra 값이 $5\mu\text{m}$ 이하일 수도 있다.
- <17> 본 발명은 또한 상기 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- <18> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <19> 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 감소된 입도를 갖는 양극 활물질을 사용하여 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.
- <20> 황 분말의 입도가 낮으면 낮을수록 양극판의 거칠기가 줄어들고 용량이 올라가고 수명도 증가한다.

<21> 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 입도 $D(v, 50\%)$ 가 $10\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 양극 활물질을 포함하거나, 양극의 평균 표면 거칠기 Ra 값이 $5\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 0.1 내지 $5\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 이다. 본 명세서에서 $D(v, 50\%)$ 란 0.1, 0.2, 0.3.... 3, 5, 7.... 10, 20, $30\mu\text{m}$ 이렇게 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자를 부피비로 50%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미한다.

<22> 이와 같이 입도가 적은 양극 활물질을 사용한 리튬-황 전지용 양극은 용량 및 수명 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있다. 종래에 LiMn_2O_4 등의 리튬 이온 전지에서 활물질의 입도를 조절한 특허들이 있으나(예. 미국 특허 제 5,958,362 호 및 제 5,718,844 호), 이 특허들은 리튬 이온 전지에 관한 것으로서, 리튬 이온 전지에서는 활물질의 입도가 활물질 조성물 제조시 균일도를 좋게하는 데에 영향을 미칠 뿐 용량 및 수명 특성에는 특별한 영향을 미치지 않는다. 또한, 리튬 이온 전지의 집전체 거칠기에 관한 내용이 미국 특허 제 5,631,100 호에 기재되어있으나, 집전체 거칠기와 용량 유지율에는 상관 관계가 없었다.

<23> 상기 양극을 포함하는 본 발명의 리튬-황 전지를 수명 특성을 평가한 후, 해체하여 분리한 양극의 평균 표면 거칠기 Ra 값은 0.1 내지 $25\mu\text{m}$ 이다. 이때, 상기 수명 특성 평가는 "0.1 내지 2.0C로 충전하고, 0.1 내지 2.0C로 방전하여, 바람직하게는 0.2 내지 1.0C로 충전 및 0.2 내지 1.0C로 방전"하여 측정하였다. 또한 충전 속도는 0.1 내지 $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$, 방전 속도는 0.1 내지 $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이다. 상기 수명 특성 평가는 충방전 횟수를 1 내지 100회, 바람직하게는 5 내지 100회, 더욱 바람직하게는 5 내지 20회 실시하여 측정하였다. 이러한 수명 특성을 실시한 후의 전지의 상태는 충전 상태 혹은 방전 상

태이거나, 충전중 상태 혹은 방전중 상태이다. 또한, 상기 수명 특성을 실시한 후의 OCV는 1.0 내지 4.5V이고, 바람직하게는 1.5 내지 3.0V이다.

<24> 상기 수명 특성을 실시한 후, 해체하여 분리한 양극 표면에서 양극 활물질의 면적은 전체 양극 면적의 10 내지 90%, 바람직하게는 20 내지 80%, 보다 바람직하게는 30 내지 70%이다.

<25> 상기 양극에서 양극 활물질로는 황 원소(elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 양극은 또한 고분자, 무기물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 코팅층을 더욱 포함할 수도 있다.

<26> 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리 비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 트리블록 코폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

- <27> 상기 무기물로는 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미늄, 비정질 알루미늄, 도전성 카본, 틴 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 바나듐 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <28> 이러한 물성을 갖는 본 발명의 리튬-황 전지에서 음극으로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함한다.
- <29> 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO_2), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- <30> 리튬 금속 표면에 무기질 보호막(protective layer), 유기질 보호막 또는 이들이 적층된 물질도 음극으로 사용될 수 있다. 상기 무기질 보호막으로는 Mg, Al, B, C, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포르 나이트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄오설파이드 및 리튬 포스포설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진다. 상기 유기질 보호막으로는 폴리(p-페닐렌), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린,

폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(2,5-에틸렌 비닐렌), 아세틸렌, 폴리(페리나프탈렌), 폴리 아센, 및 폴리(나프탈렌-2,6-디일)로 이루어진 군에서 선택되는 도전성을 가지는 모노머, 올리고머 또는 고분자로 이루어진다.

<31> 또한, 리튬-황 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

<32> 상기 전해액으로는 전해염과 유기 용매를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

<33> 상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<34> 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은

리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

- <35> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- <36> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펍사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.
- <37> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- <38> 상기 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포나이드(lithium trifluoromethanesulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 , LiBF_4 또는 테트라알킬암모늄, 예를 들어 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 또는 상온에서 액상인 염, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스-(퍼플루오로에틸 설포닐) 이미드와 같은 이미다졸리움 염 등을 하나 이상 사용할 수 있다.

- <39> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <40> (실시예 1)
- <41> 황 원소(S₈) 분말을 지르코니아 볼과 이소프로필알콜 용매를 이용하여 24시간 동안 분쇄하고, 80℃에서 1시간 동안 건조하여 리튬-황 전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- <42> 제조된 양극 활물질 60 중량%, 탄소 도전재 20 중량% 및 폴리비닐피롤리돈 바인더 20 중량%를 이소프로필알콜 용매에서 혼합하여 슬러리가 완전히 섞일 때까지 교반하였다.
- <43> 잘 혼합된 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하였다. 코팅된 집전체를 상온에서 2시간 이상 건조한 후, 다시 50℃에서 12시간 이상 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- <44> (실시예 2)
- <45> 분쇄 공정을 48시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <46> (실시예 3)
- <47> 분쇄 공정을 72시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <48> (비교예 1)
- <49> 분쇄 공정을 실시하지 않은 황 분말(S₈)을 리튬-황 전지용 양극 활물질로 사용하여 상기 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

<50> (비교예 2)

<51> 분쇄 공정을 3시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<52> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 양극 활물질의 입도를 입도 분석기를 이용하여 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<53> 【표 1】

	분쇄시간	D(v, 50%)
실시예 1	72	4.7 μm
실시예 2	48	5 μm
실시예 3	24	10 μm
비교예 1	3	20 μm
비교예 2	0	58 μm

<54> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 분쇄 시간에 비례해서 입도가 작아지고, 48시간 이후에는 더 이상 입도가 작아지지 않았다. 입도가 작을수록 전기전도성 물질인 도전재와의 접촉 면적이 넓어짐을 알 수 있고, 전지 성능에 유리할 것으로 생각된다.

<55> * 양극 SEM 분석

<56> 비교예 1의 양극과 실시예 2의 양극의 SEM 사진을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 도 1 및 도 2에 나타낸 SEM 사진을 보면 비교예 1의 경우 약 10 내지 25 μm 정도의 크기이고 실시예 2의 경우는 2.5 내지 4.5 μm 정도의 크기로 슬러리를 만드는 과정에서 황분말의 입도가 약간 줄어들었음을 알 수 있다.

<57> * 양극 표면 거칠기 분석

<58> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 양극의 거칠기를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<59> 【표 2】

	Ra	Rq	Rz	Rt
비교예 1	19	25	140	142
비교예 2	8.5	13	87	89
실시예 1	3.5	6.5	77	80
실시예 2	2.9	5.5	47	49

<60> 상기 표 2에서, Rq는 각 피크의 rms(root mean square) 값이고, Ra는 산술평균값이며, Rt는 최고점과 최저점의 높이차를 나타내주는 값이며, Rz는 열(10)점 평균 거칠기로서, 가장 높은점 5개와 가장 낮은점 5개의 평균값을 나타내는 값이다. 즉, Ra 및 Rq 값이 낮을수록 표면이 평탄함을 의미한다. 따라서 실시예 1 내지 2의 양극이 비교예 1 내지 2의 양극보다 평탄한 표면을 갖음을 알 수 있다. 즉, 양극 활물질의 입도가 작을수록 양극의 거칠기가 낮아짐을 알 수 있다. 결과적으로, 양극 활물질의 입도가 작을수록 양극의 평탄성이 좋아져서, 양극과 세퍼레이터 사이의 계면 접촉이 좋아지고, 이에 따라 계면저항이 감소하여 전지 성능이 좋아질 것으로 생각된다.

<61> <리튬-황 전지의 제조>

<62> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2로 제조된 양극을 이용하여, 다음과 같은 방법으로 파우치 타입의 리튬-황 전지를 제조하였다. 이 전지에서 양극의 크기는 25mm×50mm로, 기존의 코인 전지(용량 3-5mAh)보다 규모가 큰 전지로서 용량이 작은 전지에서 생길 수 있는 편차를 줄인 신뢰성있는 평가용 전지이다.

<63> 규격에 맞게 절단된 파우치의 안쪽에 탭이 용접된 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2로 제조된 양극을 놓았다. 이 양극 위에 세퍼레이터를 덮었다. 상기 세퍼레이터 위에 탭이 부착된 리튬 호일을 덮고, 상기 파우치를 전해액 주입구만 남기고 실링

하였다. 이 파우치에 1M LiN(SO₂CF₃)₂ 디메톡시에탄/1.3-디옥솔란(80/20) 전해액을 적당량 주입하였다. 남은 파우치의 한면을 진공 실링하였다.

<64> * 전지 평가

<65> 제조된 전지를 충전은 0.2C, 방전은 0.5C로 전지를 테스트한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<66> 【표 3】

	D(v, 50%) μm	1회 용량 (mAh/g)	10회 용량 (mAh/g)	10회 수명 (%)	전지 조립 후 1R(내부저항(Ω))	수명 후 양극판에서 의 활물질 면적(방전 상태)(%)
비교예 1	58	343	300	87	15.4	80
비교예 2	20	400	360	90	13	70
실시예 1	10	450	428	95	10.4	50
실시예 2	5	470	454	97	9.8	40

<67> 상기 표 3에 나타낸 것과 같이, 입도가 작을수록 용량과 수명이 우수함을 알 수 있다. 또한, 활물질 입도 D(v, 50%)가 작아질수록 내부 저항이 감소되었으며, 또한 수명 후 양극에서의 활물질 면적이 작아졌으므로 실시예 1 내지 2의 전지가 비교예 1 내지 2의 전지보다 우수한 전지 성능을 나타냄을 예측할 수 있다. 아울러, 상기 실시예 1 내지 2의 방법으로 제조된 전지의 수명 특성 후의 OCV를 측정한 결과 2.1V로 나타났다.

<68> * 해체 분석

<69> 상기 10회 수명 평가가 종료된 전지를 해체하여 양극을 디메톡시에탄 용매로 세척, 건조 후 SEM과 거칠기를 측정하였다. 비교예 1과 실시예 2의 양극의 SEM 사진을 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다. 도 3 및 도 4의 SEM 사진을 도 1 및 도 2에 나타낸 충방전

전의 표면 SEM 사진과 비교해보면, 충방전이 진행되면서 양극 표면에 활물질이 석출되면서 표면을 부분적으로 둘러싸고 있는 것을 알 수 있다. 석출된 활물질은 도전재와 접촉이 되지 않으므로 석출이 많이 될수록 전지 성능이 떨어진다. 입도가 작을수록 표면에 석출된 활물질의 양이 작고 따라서 전지 성능이 입도가 큰 경우에 비해서 성능이 우수해진다.

<70> 또한 이 해체한 양극판의 표면 거칠기를 측정한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<71> 【표 4】

	Ra	Rq	Rz	Rt
비교예 1	24	32	185	187
비교예 2	15	18	96	100
실시예 1	7.4	13.4	93	94
실시예 2	4.6	8.3	78	81

<72> 충방전이 계속되면서 양극의 표면은 양극 활물질의 석출 등으로 전반적으로 표면의 평탄성이 줄어들음을 알 수 있다. 이 경우 또한 활물질의 입도가 작을수록, 즉 제조한 양극판의 전지 조립전 거칠기가 작을수록 양극 표면의 거칠기가 줄어들음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<73> 리튬-황 전지의 양극 활물질의 입도를 낮추어서 양극의 거칠기를 줄이고(Ra값을 19 μm 에서 2.9 μm 로 줄임), 1회 용량을 343mAh/g에서 470mAh/g으로 올리고, 수명을 87%에서 97%로 올렸다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

입도 $D(v, 50\%)$ 가 $10\mu\text{m}$ 이하인 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 평균 표면 거칠기 R_a 값이 $5\mu\text{m}$ 이하인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 양극은 평균 표면 거칠기 R_a 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 양극은 평균 표면 거칠기 R_a 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 황 계열 화합물은 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐소라이트(catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 7】

평균 표면 거칠기 Ra 값이 $5\mu\text{m}$ 이하인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 평균 표면 거칠기 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 평균 표면 거칠기 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 10】

입도 $D(v, 50\%)$ 가 $10\mu\text{m}$ 이하인 황, 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액

을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 양극 활물질의 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 14】

제 10 항에 있어서, 상기 전지를 수명 특성 평가한 후, 해체하여 분리한 양극의 평균 표면 거칠기 Ra 값이 0.1 내지 $25\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가는 0.1 내지 2.0C로 충전하고, 0.1 내지 2.0C로 방전하여 실시하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가는 0.2 내지 1.0C로 충전하고, 0.2 내지 1.0C로 방전하여 실시하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 17】

제 14 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가는 0.1 내지 $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 충전 속도와 0.2 내지 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 방전 속도로 실시한 것인 리튬-황 전지.

【청구항 18】

제 14 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가에서 충방전 횟수는 1 내지 100회인 리튬-황 전지.

【청구항 19】

제 18 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가에서 충방전 횟수는 5 내지 100회인 리튬-황 전지.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서, 상기 수명 특성 평가에서 충방전 횟수는 5 내지 20회인 리튬-황 전지.

【청구항 21】

제 14 항에 있어서, 상기 전지의 수명 특성 평가 후 전지의 상태는 충전 상태 혹은 방전 상태인 리튬-황 전지.

【청구항 22】

제 14 항에 있어서, 상기 전지의 수명 특성 평가 후 전지의 상태는 충전중 상태 혹은 방전중 상태인 리튬-황 전지.

【청구항 23】

제 14 항에 있어서, 상기 전지의 수명 특성 평가 후 전지의 상태는 OCV가 1.0 내지 4.5V인 리튬-황 전지.

【청구항 24】

제 23 항에 있어서, 상기 전지의 수명 특성 평가 후 전지의 상태는 OCV가 1.5 내지 3.0V인 리튬-황 전지.

【청구항 25】

제 14 항에 있어서, 상기 전지의 수명 특성 평가 후 해체하여 분리한 양극 표면에 서 양극 활물질의 면적은 전체 면적의 10 내지 90%인 리튬-황 전지.

【청구항 26】

제 25 항에 있어서, 상기 양극 표면에 서 양극 활물질의 면적은 전체 면적의 20 내지 80%인 리튬-황 전지.

【청구항 27】

제 26 항에 있어서, 상기 양극 표면에 서 양극 활물질의 면적은 전체 면적의 30 내지 70%인 리튬-황 전지.

【청구항 28】

제 10 항에 있어서, 상기 황 계열 화합물은 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐솔라이트(catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 29】

제 10 항에 있어서, 상기 양극은 고분자, 무기물 또는 그 혼합물로 이루어진 코팅 층을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지.

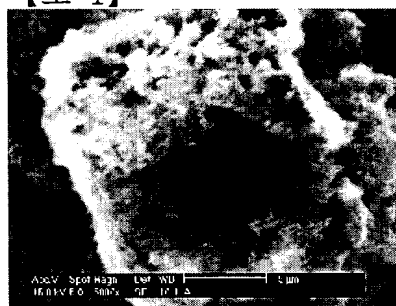
【청구항 30】

제 29 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리 비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 트리블록 코폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

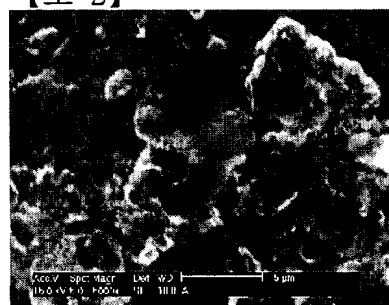
【청구항 31】

제 29 항에 있어서, 상기 무기물은 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미늄, 비정질 알루미늄, 도전성 카본, 틴 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 바나듐 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

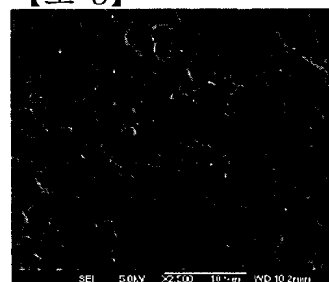
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

